

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-311767

(43)Date of publication of application : 04.11.1992

(51)Int.Cl.

C08L 89/04  
C08L 75/04

(21)Application number : 03-103353

(71)Applicant : TEIJIN LTD  
TAIYO KAGAKU CO LTD

(22)Date of filing : 09.04.1991

(72)Inventor : YAMAZAKI RYOICHI  
KURODA TOSHIMASA  
KIN BUSAKU  
OKUBO TSUTOMU

### (54) POLYURETHANE RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN HYDROSCOPICITY

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject polyurethane resin composition excellent in hydroscopicity and suitable for producing various kinds of goods excellent in whiteness and excellent dyeable.

CONSTITUTION: With 100 pts.wt. polyurethane resin, 10-300 pts.wt. egg-shell membrane fine particles are blended. Since the egg-shell membrane fine particles are excellent in hydroscopicity and whiteness, goods produced by using this composition are excellent in hydroscopicity and excellent dyeable.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第3009499号  
(P3009499)

(45)発行日 平成12年2月14日(2000.2.14)

(24)登録日 平成11年12月3日(1999.12.3)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 08 L 89/04  
75/04

識別記号

F I

C 08 L 89/04  
75/04

(21)出願番号

特願平3-103353

(22)出願日

平成3年4月9日(1991.4.9)

(65)公開番号

特開平4-311767

(43)公開日

平成4年11月4日(1992.11.4)

審査請求日

平成9年9月3日(1997.9.3)

(73)特許権者 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(73)特許権者 000204181

太陽化学株式会社

三重県四日市市赤堀新町9番5号

(72)発明者 山崎 肇一

大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社 大阪研究センター内

(72)発明者 黒田 俊正

大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社 大阪研究センター内

(74)代理人 100077263

弁理士 前田 純博

審査官 小野寺 務

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 吸湿性の優れたポリウレタン樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリウレタン樹脂100重量部に対して、卵殻膜微粒子を10~300重量部配合してなる吸湿性の優れたポリウレタン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、吸湿性の優れたポリウレタン樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、白度に優れ且つ美麗に染色することができ、特に不織布、織編物等の布帛、フィルム、シート、スポンジ、パネル、ロッド等に塗布あるいは浸漬処理するに好適な吸湿性の優れたポリウレタン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 不織布とポリウレタン樹脂とを用いたコルファム型の人工皮革や、起毛織編物にポリウレタン樹

脂をコーティングしたウレタンコーティッドファブリックに見られるように、ポリウレタン樹脂は弾力性に富み且つ摩擦抵抗や引裂き抵抗が高いため、皮革様シート状物の樹脂組成物として、あるいは織編物のコーティング剤として広く用いられている。

【0003】しかしながら、これらウレタン樹脂処理製品は、ポリウレタン樹脂層中にミクロポーラス構造を形成することができるので良好な吸水性を呈するものの、生体高分子をベースとする天然皮革や羊毛と比較すると、吸湿性が不充分であるといった欠点を有していた。

【0004】かかる欠点を改善するため、近年ポリウレタン樹脂にコラーゲン蛋白質を主成分とする天然皮革の粉粒体を配合する方法（例えば特開昭63-152481号公報、特開昭63-152484号公報参照）が提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、かかるポリウレタン樹脂組成物を用いた製品は良好な吸湿性を呈するものの、皮革粉粒体を製造するために用いられる原料はなめし皮のスライス屑や切断屑であるため、不純物の混入がさけられないばかりか染色斑発生の原因となっていた。さらには、天然皮革の粉粒体は通常褐色の色相を呈するため、白色又は淡色の製品には不向きであるといった不都合な点をも有していた。

【0006】しかるに、近年、人工皮革や衣料分野で用いられる素材の機能や性能に対する要求は益々高度化し、より吸湿性に優れ且つ美麗に染色することのできる素材の出現が強く望まれるようになった。

【0007】したがって、本発明は、白度に優れ、美麗に染色することができ、且つ優れた吸湿性を呈する各種製品、特に人工皮革やコーティッドファブリックを製造するに適したポリウレタン樹脂組成物を提供せんとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成せんと鋭意検討した結果、天然蛋白質からなる粉粒体の種類によっては、白色を呈すると同時に吸湿性にも優れるといった特性を有することを知り、さらに検討を重ねた結果、卵から分離精製されるケラチンを主成分とする卵殻膜微粒子を含有するポリウレタン樹脂組成物は、不織布等に塗布した場合、高い吸湿性が付与されると共に白度にも優れた製品が得られることを見出し、本発明に到達したものである。

【0009】すなわち、本発明によれば、ポリウレタン樹脂100重量部に対して、卵殻膜微粒子を10～300重量部配合してなる吸湿性の優れたポリウレタン樹脂組成物が提供される。

## 【0010】以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明で用いられる卵殻膜微粒子は、ニワトリ、アヒル、ウズラ、ダチョウ等鳥類の卵の卵殻と卵白の境界に存在する2重の薄膜（卵殻膜）を分離精製し、次いで凍結粉碎、低温粉碎、回転砥石を使い水系で行う湿式粉碎、あるいはボールまたはハンマーを使った衝撃による乾式粉碎等通常の方法によって微粒子化したものであり、ケラチンを主成分とする均質な蛋白質となる。このものは吸湿性に優れ且つ白色の微粉末であるため、本発明の組成物で処理して得られる各種製品が吸湿性に優れ且つ美麗に染色できる、といった特性が発現されるのである。

【0012】かかる卵殻膜微粒子の配合量は、得られる組成物の使用目的によって異なるが、あまりに少ないと吸湿性の向上は認められず、逆に多すぎると該微粒子が脱落し易くなる。従って、ポリウレタン樹脂の固形分100重量部に対して10～300重量部、好ましくは30～100重量部とする必要がある。

【0013】なお、卵殻膜微粒子の粒子径は特に限定する必要はなく、組成物の使用目的に応じて適宜変更することができるが、好ましくは100μm以下、特に10μm以下とするのが望ましい。

【0014】本発明に使用されるポリウレタン樹脂は、有機ジイソシアネートと長鎖ジオール、並びに必要に応じて低分子鎖伸長剤とを反応させて得られるポリウレタン系弹性体樹脂であり、具体的には、有機ジイソシアネートとして、例えば4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、又はブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、3,3,5-トリメチル-5-イソシアネートメチルシクロヘキサンイソシアネート等の脂肪族又は脂環族ジイソシアネートと、長鎖ジオールとして、例えばポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のポリエーテル系ジオール、ポリエチレンカーボネート、ポリブチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート等の脂肪族ポリカーボネート系ジオール、又はポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート等の脂肪族ポリエステル系ジオールと、必要に応じて低分子鎖伸長剤として、例えばエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等の脂肪族ジオール、シクロヘキサンジオール等の脂環族ジオール、キシリレングリコール等の芳香族ジオール、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のジアミン、ヒドラジン、ヒドラジド、アミノ酸ヒドラジド等のヒドラジン誘導体とから得られるポリウレタン樹脂である。

【0015】これらは無溶剤で反応させた後極性溶剤中に溶解してもよいし、極性溶剤中で反応させてもよい。また、反応させる方法としては、上記3者を同時に反応させるワンショット法でも、有機ジイソシアネートと長鎖ジオールとをあらかじめ反応させた後、必要に応じて低分子鎖伸長剤で鎖伸長反応させる方法でもよい。

【0016】本発明のポリウレタン樹脂組成物を使用するに際しては、水と混和性の極性溶剤の溶液とするのが望ましい。好ましく用いられる極性溶剤としては、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン等をあげることができ、これらは2種以上を併用してもよい。また、少量であれば、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ギ酸エチル、酢酸エチル等を併用してもよい。

【0017】ポリウレタン樹脂溶液の濃度は、あまりに希薄であると本発明の効果が得難くなるし、逆に高濃度になると取り扱い性が低下する傾向にあるので、1～2

0重量%、特に2~10重量%とするのが望ましい。

【0018】次に、卵殻膜微粒子をポリウレタン樹脂に配合するには、前記水と混和性の極性溶剤中に卵殻膜微粒子を充分に分散させた後、該分散液をポリウレタン樹脂溶液に混合すればよい。通常、かくして得られる分散物中には前記卵殻膜微粒子が極めて均一に分散されている。したがって、かかる分散物を使用して製造される人工皮革やコーティッドファブリックは、均一且つ良好な吸湿性を示すのである。

#### 【0019】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明のポリウレタン樹脂組成物は白度が高く吸湿性にも優れているので、例えば溶液として不織布、織編物等の繊維製品、フィルム、スポンジ、シート等に塗布もしくは浸漬処理し、次いで水中に凝固させることにより、美麗に染色可能で且つ吸湿性にも優れた各種製品を得ることが可能となる。

#### 【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお実施例中で示した吸湿量は以下のようにして測定した。

【0021】ポリウレタン組成物を塗布したポリエステル織物から10×10cmのサンプルを切り取り、120°Cで1時間予備乾燥したのち所定の湿度に保持したデシケーター内(25°C)に2昼夜静置し、サンプルに吸湿をさせた。次に吸湿後重量を測定したのち、120°Cで4時間乾燥し、乾燥重量を測定し次式により吸湿量を求めた。

$$\text{【0022】吸湿量 (g/m}^2\text{)} = (\text{吸湿後重量} - \text{絶乾重量}) \times 100$$

#### 【0023】

【実施例1~7、比較例1~4】(1)卵殻膜微粒子の作成

鶏卵から卵黄と卵白を利用した残りの卵殻膜の付着した卵殻を充分に水洗し、乾燥したのち細かく粉碎した。風力を用いて卵殻と分離した卵殻膜を、-100°C以下で凍結粉碎して、粒径10~20ミクロンの卵殻膜微粒子を得た。

#### 【0024】

##### (2)卵殻膜微粒子の懸濁液の作成

上記で得た卵殻膜微粒子を、攪拌しながらジメチルホルムアミドに添加分散し、20重量%の懸濁液を作成した。

#### 【0025】

##### (3)極性溶剤可溶ポリウレタン樹脂溶液の合成

ポリヘキサメチレンカーボネートジオール(分子量1540)616部(0.4モル)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート262部(1モル)とを90°Cで60分反応させたのち、ジメチルホルムアミドに溶解して濃度30重量%とした。この溶液に4,4'-ジシアミノジフェニルメタン122部(0.58モル)を添加し、40°Cで4時間攪拌しつつ反応させたのち、ジメチルホルムアミドを加えて濃度10重量%のポリウレタン樹脂溶液を調整した。

#### 【0026】

##### (4)ポリウレタン樹脂組成物分散液の調整

(3)で調整したポリウレタン樹脂溶液に、(2)で調整した卵殻膜微粒子の懸濁液を混合してポリウレタン樹脂の固形分と卵殻膜微粒子の重量比が表1に示す通りの比較例1~4および実施例1~7までの11種類のポリウレタン樹脂組成物を調整した。

#### 【0027】

##### (5)ポリウレタン樹脂組成物を塗布した織物の作成

ポリエチレンテレフタレート織物の上に(4)で調整したポリウレタン樹脂組成物を目付量が約60g/m<sup>2</sup>(比較例1、実施例1~3)および約230g/m<sup>2</sup>(比較例2~4、実施例4~7)になるように塗布した。この織物の塗布面を下にして水上に1分間浮かべて樹脂を凝固させ、次いで30分水中に浸漬してポリウレタン樹脂層内に連通したミクロポーラス構造を形成せしめた。さらに水中に60分浸漬してジメチルホルムアミドを完全に抽出除去したのち、110°Cで60分熱風乾燥した。得られたポリエチレンテレフタレート織物の加工品の吸湿量を表1に示す。

#### 【0028】

##### 【表1】

表 1

	樹脂組成物分散液		樹脂に対する 微粒子の割合 (重量%)	吸湿量 (g/m <sup>2</sup> )			卵殻膜微粒子 の脱落の有無
	ポリウレタン樹脂 溶液 (部)	界面活性粒子 分散液 (部)		65%RH	80%RH	90%RH	
比較例1	100	0	0	0.8	1.0	1.2	なし
実施例1	80	20	50	3.0	3.3	3.9	なし
〃 2	67	33	99	4.2	4.6	5.4	なし
〃 3	53	47	177	5.1	5.6	6.6	なし
比較例2	100	0	0	3.2	4.0	4.6	なし
実施例4	95	5	11	5.8	6.8	7.7	なし
〃 5	80	20	50	9.9	11.8	13.7	なし
〃 6	67	33	99	15.3	19.0	22.1	なし
〃 7	51	49	192	19.2	23.1	26.2	なし
比較例3	40	60	300	23.2	26.2	32.1	少々あり
〃 4	34	66	388	24.6	27.8	33.8	あり

表1から明らかなように、卵殻膜微粒子の含有量が増加するにつれて、吸湿量は一段と向上する。しかし、卵殻膜微粒子の含有量がポリウレタン樹脂の重量比300%を超えると、微粒子の脱落が起りはじめ、実用上の問題が生じることがわかる（比較例3、4）。

【0029】次に、上記実施例1～3で得たポリエチレンテレフタレート織物加工品を下記条件で染色した。

#### 染料及び染色助剤

クロム染料(Omega Chrome Yellow ME)	2.0%owf
一浴クロムモルダント	3.0%owf
硫酸アンモニウム	2.0%owf

#### 染色条件

上記染料及び染色助剤を分散溶解させた染浴（浴比1：100）を50°Cまで加温したのち、上記織物加工品を入れ45～60分かけて沸騰温度まで昇温し、次いで該温度下で60～90分間染色した。

【0030】結果は、実施例1～3いずれも均一に染色されており、且つ彩やかな黄色を示していた。一方比較のため、卵殻膜微粒子に変えて皮革粉末を使用する以外は実施例1と同様にして得た織物加工品を上記と同様に染色したところ、やや染色斑が認められるとともに黄色の発色が悪く鮮明性に劣るものであった。

#### フロントページの続き

(72)発明者 金 武▲祚▼

三重県四日市市宝町1番3号 太陽化学  
株式会社 総合研究所内

(56)参考文献 特開 平3-197534 (J P, A)

(72)発明者 大久保 勉

三重県四日市市宝町1番3号 太陽化学  
株式会社 総合研究所内

(58)調査した分野(Int. Cl. 7, D B名)

C08L 89/00 - 89/06  
C08L 75/00 - 75/16